

29.11.00

JP00/08418

日本国特許庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 29 JAN 2001

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出願年月日  
Date of Application:

2000年10月 3日

出願番号  
Application Number:

特願2000-303816

出願人  
Applicant(s):

株式会社荏原製作所

4

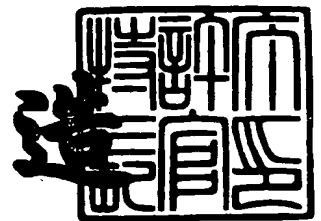
PRIORITY  
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2001年 1月12日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3110983

【書類名】 特許願

【整理番号】 EB2311P

【提出日】 平成12年10月 3日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 21/00

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号 株式会社 荏原製作  
                                所内

    【氏名】 梶田 真二

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号 株式会社 荏原製作  
                                所内

    【氏名】 久保田 誠

【特許出願人】

    【識別番号】 000000239

    【氏名又は名称】 株式会社 荏原製作所

    【代表者】 依田 正稔

【代理人】

    【識別番号】 100091498

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 渡邊 勇

【選任した代理人】

    【識別番号】 100092406

---

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 堀田 信太郎

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 026996

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9112447

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 金属薄膜の形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 金属含有有機化合物を所定の溶媒に分散させた分散液を用意する工程と、

前記分散液を基板の表面に塗布し溶媒を蒸発させてコーティング層を形成する工程と、

前記コーティング層に電子線を照射し該コーティング層に含まれる有機物を分解し除去する工程を有することを特徴とする金属薄膜の形成方法。

【請求項 2】 前記電子線の照射を、ガス中または真空中で行うことを特徴とする請求項 1 記載の金属薄膜の形成方法。

【請求項 3】 前記金属含有有機化合物は、金属超微粒子及び／または金属錯体であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の金属薄膜の製造方法。

【請求項 4】 前記分散液中に金属粉末を分散させたことを特徴とする請求項 3 記載の金属薄膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、基板の表面に銅や銀等の導電性を有する金属薄膜を形成する金属薄膜の形成方法に関し、特に L S I 配線、プリント基板配線等の微細金属配線やバンプ等を形成するのに使用して最適な金属薄膜の形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、L S I 基板やプリント基板、サーマルヘッド、コンデンサ等に高密度で配線する微細導電路や電極を形成する方法としては、予めパターン状に形成した微細な凹部を有する基板の表面に、例えば A g - P d 系ペーストや銀系ペースト等の金属ペーストを塗布（印刷）し、この金属ペーストに熱処理を施し加熱焼成して有機物を除去するようにしたものが一般に知られている。

【0003】

ここに、この種の金属ペーストは、銀や銅等の金属粉末（金属種）と樹脂乃至ガラス成分とを有機溶媒に分散させた液で一般に構成され、樹脂乃至ガラス成分により膜としての成膜性を確保し、金属粉末同士の点接触により導電性を得るようになっている。

#### 【0004】

また、導電性の均一な微細パターンを形成する金属ペーストとして、炭素数5以上のアルコール類または有機エステル類を含有する有機溶媒中に、該有機溶媒で表面を覆った粒径1000Å（0.1μm）以下の金属超微粒子を個々に均一に分散させたものや、炭素数5以上の有機金属化合物で表面を覆った金属超微粒子を有機溶媒中に均一に分散させたもの等が種々開発されている。

#### 【0005】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、従来の金属ペーストを用いた金属薄膜の形成方法にあっては、金属種の回りを取り巻く有機化合物や金属種の酸化特性毎に、金属ペーストを焼成し有機物を除去して金属薄膜を形成するのに適切な温度や雰囲気条件が異なり、金属ペーストが異なる毎に温度や雰囲気条件を変える必要があった。また、除去されない有機化合物の量を減らすようにした焼成条件では、金属の凝集が問題になることもあり、有効な金属薄膜を形成する加熱条件範囲が一般に狭いのが現状であった。

#### 【0006】

本発明は上記に鑑みてなされたもので、基板の表面に高品質な金属薄膜を短時間で効率良く形成できるようにした金属薄膜の形成方法を提供することを目的とする。

#### 【0007】

##### 【課題を解決するための手段】

請求項1に記載の発明は、金属含有有機化合物を所定の溶媒に分散させた分散液を用意する工程と、前記分散液を基板の表面に塗布し溶媒を蒸発させてコーティング層を形成する工程と、前記コーティング層に電子線を照射し該コーティング層に含まれる有機物を分解し除去する工程を有することを特徴とする金属薄膜

の形成方法である。

【0008】

これにより、金属含有有機化合物に含まれる金属成分を基板表面に均一に分散させ、この金属含有有機化合物中の有機物を電子線の照射によって簡便かつ効率良く除去して、基板の表面に高品質な金属薄膜を形成することができる。

【0009】

請求項2に記載の発明は、前記電子線の照射を、ガス中または真空中で行うことを特徴とする請求項1記載の金属薄膜の形成方法である。電子線の加速電圧は、より好適には150kV以下であり、この加速電圧では、空气中若しくは不活性ガス中などの真空以外の雰囲気電子線を取り出すことができる。

【0010】

請求項3に記載の発明は、前記金属含有有機化合物は、金属超微粒子及び／または金属錯体であることを特徴とする請求項1または2記載の金属薄膜の製造方法である。

請求項4に記載の発明は、前記分散液中に金属粉末を分散させたことを特徴とする請求項3記載の金属薄膜の形成方法である。これにより、金属粉末によって金属薄膜の厚みを増すことができる。

【0011】

【発明の実施の形態】

本発明の実施の形態を図面を参照して説明する。

まず、図1(a)に示すように、金属超微粒子及び／または金属錯体からなる金属含有有機化合物を所定の溶媒に分散させた分散液10を用意する。なお、この分散液10中に、例えば1～10 $\mu$ m、好ましくは8 $\mu$ m程度の金属粉末を分散させても良く、このように金属粉末を分散させることで、金属薄膜の膜厚を厚くすることができる。

【0012】

金属超微粒子の分散液としては、例えば、

①真空室中で不活性ガスの圧力を10torr以下とする雰囲気のもとで金属を蒸発させ、真空室に、炭素数5以上のアルコール類の1種類以上を含有する有機

様ピア、又は有機エステル類の1種類以上を含有する有機溶媒の蒸気を同時に導入して、精製した金属の超微粒子表面を該有機溶媒で覆うようにした金属ペーストの製造方法、

②アルカリハライド等の表面に真空蒸着によって作成した多重双晶粒子をアルカンチオールなどの金属表面への吸着基を有する有機物の溶液に混合することによって、金属表面の表面に界面活性剤が形成するミセル状に有機物の分子鎖が結合した金属微粒子を製造する方法、

③金属有機化合物及び当該金属有機化合物に由来する金属成分から主として構成されており、実質的にその中心部分が金属成分からなり、その回りが金属有機化合物により取り囲まれている、平均粒径が1～100nmである超微粒子、

④金属有機化合物を、空気を遮断した不活性ガス雰囲気下において、その金属有機化合物の分解開始温度以上、かつ、完全分解温度未満の温度で加熱することを特徴とする超微粒子の製造方法、及び、

⑤溶媒中に金属塩とアミンを溶解した溶液を還元することにより得られた溶液に、チオールまたはチオール溶液を添加することにより得られる、表面がチオールで保護された金属超微粒子およびその製造方法、

などで得られる超微粒子分散液やそれらの手法で得られた超微粒子を再分散させた超微粒子分散液が使用できる。

#### 【0013】

前記分散液に含まれる金属超微粒子は、金属成分からなるコア部分と、このコア部分に化学的に結合した有機物からなる複合金属超微粒子であることが好ましい。このような複合金属超微粒子は、有機化合物からなる被覆層により覆われているので安定であり、しかも溶媒中において凝集する傾向が少ない。

#### 【0014】

次に、図1(b)に示すように、基板12の表面に分散液10を塗布して該分散液10からなる分散液膜14を形成する。この基板12としては、Si, Ga, As, InPのような半導体基板、サファイヤ、マグネシア、石英、その他強誘電体、金属、ガラス等が挙げられ、特に限定されない。特に、半導体配線向けでは、基板への金属の拡散を防ぐバリアメタル層があるもの、更にその上にシー

ド層があるものが挙げられる。また、分散液 1 0 の塗布方法は、スプレー、スピ  
ンコートなどの液を塗布する方法や、スクリーン印刷などのペーストを塗布する  
方法などを用途により選別すればよい。

#### 【0 0 1 5】

そして、図 1 (c) に示すように、基板 1 2 の表面に塗布した分散液膜 1 4 の  
溶媒を蒸発させてコーティング層 1 6 を形成する。この分散液膜 1 4 の乾燥方法  
は、低沸点の有機溶媒では、空気中での乾燥、高沸点の有機溶媒では、加熱、真  
空乾燥などを組合せる方法などで行えばよい。

#### 【0 0 1 6】

次に、図 1 (d) に示すように、例えば不活性ガス雰囲気中または真空中で、  
基板 1 2 の表面に形成されたコーティング層 1 6 に向けて電子線 1 8 を照射しコー  
ーティング層 1 6 に含まれる有機物を分解し除去して、基板 1 2 の表面に金属含  
有有機物に含まれる金属成分のみからなる金属薄膜 2 0 を形成する。

#### 【0 0 1 7】

この電子線 1 8 の加速電圧は、特に限定はされないが、電子線 1 8 がコーティ  
ング層 1 6 に到達すればよい。より好適には 1 5 0 k V 以下であり、この加速電  
圧では、空気中、もしくは不活性ガス中などの真空以外の雰囲気に電子線 1 8 を  
取り出すこともできる。また、低加速電圧ほど吸収効率が上がるため、加速電圧  
を調整することで、コーティング層 1 6 にのみ効率的に電子線を吸収させるよう  
にすることができる。これにより、基板 1 2 を加熱することなく、有機物を除去  
することもできる。

#### 【0 0 1 8】

ただし、この領域の加速電圧をコーティング層 1 6 に照射して上記のような効  
果を得るには、電子線照射装置の窓材として、薄くて電子線を吸収しにくい物を  
使用する必要がある。窓材での電子線吸収量が多すぎると、上記の加速電圧では  
、電子線が被対照物であるコーティング層 1 6 に届かなかつたり、窓材が加熱さ  
れて空冷の限界を超えるなどの問題が起こることが知られているからである。窓  
材としては、S i , T i などが好適に用いられている。

#### 【0 0 1 9】



## 【実施例】

## (実施例 1)

真空蒸発法で作成した銀超微粒子とナフテン酸銀とをテルピネオールに分散させ、金属を 5 wt% 含有する分散液を作成した。次に、Si 基板をスピンコーターにセットして 450 rpm で回転させ、その上方から上記銀超微粒子分散液を滴下してスピンコーティングを行い、基板の表面に分散液膜を作成した。この基板を、大気中、150℃で60分間加熱し分散液膜中の有機溶媒を蒸発させて、基板の表面にコーティング層を形成した。そして、この基板の表面に形成したコーティング層に、N<sub>2</sub> 通気下で電子線を 70 kV で 60 秒間照射して、有機物を除去した銀薄膜を得た。

## 【0020】

## (実施例 2)

ナフテン酸銅をトルエンに分散させ、金属を 5 wt% 含有する分散液を作成した。次に、Si 基板をスピンコーターにセットして 450 rpm で回転させ、その上方から上記分散液を滴下してスピンコーティングを行い、基板の表面に分散液膜を作成した。この基板を、大気中、100℃で30分間加熱し分散液膜中の有機溶媒を蒸発させて、基板の表面にコーティング層を形成した。そして、この基板の表面に形成したコーティング層に、N<sub>2</sub> 通気下で電子線を 70 kV で 60 秒間照射して、有機物を除去した銅薄膜を得た。

## 【0021】

## (実施例 3)

ナフテン酸銅と銅粉とをトルエンに分散させ、金属を 5 wt% 含有する分散液を作成した。そして、実施例 2 と同様の手法で銅薄膜を得た。

## 【0022】

## (実施例 4)

真空蒸発法により作成した銀超微粒子とナフテン酸銅及び銀粉をテルピネオールに分散させ、金属を 50 wt% 含有する分散液を作成した。次に、Si 基板をスクリーン印刷機にセットしてこの表面に銀超微粒子の分散液を塗布（印刷）して分散液膜を作成した。この基板を、大気中、150℃で60分間加熱し分散液膜

中の有機溶媒を蒸発させて  $10\ \mu\text{m}$  のコーティング層を形成した。そして、この基板の表面に形成したコーティング層に、 $\text{N}_2$  通気下で電子線を  $70\ \text{kV}$  で  $120$  秒間照射して、有機物を取り除いた  $5\ \mu\text{m}$  の銀薄膜を得た。

## 【0023】

## (実施例5)

真空蒸発法で作成した銀超微粒子をテルピネオールに分散させ、平均粒径  $5\ \text{nm}$  の銀超微粒子を  $15\ \text{wt}\%$  含有する銀超微粒子の分散液を作成した。次に、この銀超微粒子分散液を用いて  $\text{Si}$  基板上のピアホールを処理した。この基板は、 $\text{Si}$  基板に絶縁膜として  $\text{SiO}_2$  の絶縁層を持ち、そこに孔径  $0.15\ \mu\text{m}$  (アスペクト比  $5$ ) のピアホールを空けたものであり、ピアホール内を含む基板表面には、 $\text{Ta-N}$  のバリアメタルが  $0.02\ \mu\text{m}$  形成されている。次に、 $\text{Si}$  基板をスピンコーターにセットして  $450\ \text{rpm}$  で回転させ、その上方から上記銀超微粒子分散液を滴下してスピンコーティングを行い、基板の表面に膜厚  $8\ \mu\text{m}$  の分散液膜を作成した。この基板を、大気中、 $100^\circ\text{C}$  で  $10$  分間加熱して分散液中の有機溶媒を蒸発させて、基板の表面にコーティング層を形成した。そして、この基板に形成したコーティング層に、 $\text{N}_2$  通気下で電子線を  $70\ \text{kV}$  で  $120$  秒間照射して、有機物を取り除きピアホールを完全に埋め込んだ銀薄膜を得た。

## 【0024】

## 【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、基板の表面に形成したコーティング層に向けて電子線を照射して金属含有有機化合物中の有機物を除去することで、基板の表面に高品質な金属薄膜をより短時間でかつ効率よく形成することができる。また、電子線の加速電圧の調整および空冷を行うことで、電子線の被照射物の温度を上げることなく金属薄膜の形成を行うことができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図1】

本発明の実施の形態を工程順に示す図である。

## 【符号の説明】

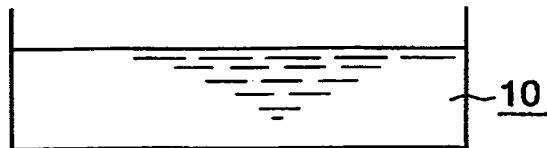
10 分散液

- 1 2 基板
- 1 4 液膜
- 1 6 コーティング層
- 1 8 電子線
- 2 0 金属薄膜

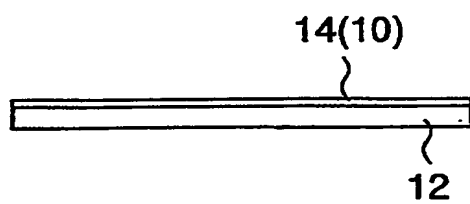
【書類名】 図面

【図 1】

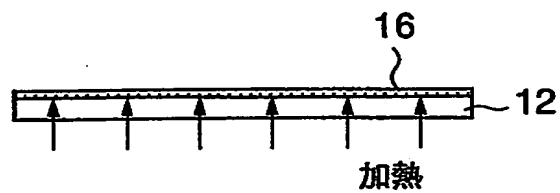
(a)



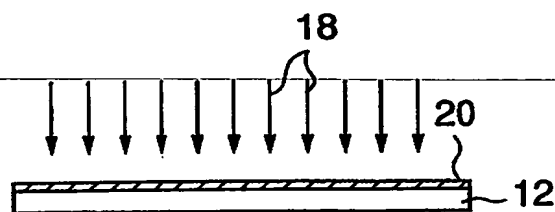
(b)



(c)



(d)



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 基板の表面に高品質な金属薄膜を短時間で効率良く形成できるようにした金属薄膜の形成方法を提供する。

【解決手段】 金属含有有機化合物を所定の溶媒に分散させた分散液 10 を用意する工程と、分散液 10 を基板 12 の表面に塗布し溶媒を蒸発させてコーティング層 16 を形成する工程と、コーティング層 16 の一面に電子線 18 を照射し該コーティング層 16 に含まれる有機物を分解し除去する工程を有する。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000000239]

1. 変更年月日	1990年 8月31日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都大田区羽田旭町11番1号
氏 名	株式会社荏原製作所